Zur Kenntnis der Phosphorsulfide.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN.

Von

Berla Herscovici
aus Tg. Ocna (Rumänien).

ACAD. LAND. BAT. BIBL.

Tag der Promotion: 19. Januar 1910.

Referenten:

Prof. Dr. **Fischer.**
Prof. Dr. **Nernst.**

Druck von Emil Ebering, Berlin NW. 7, Mittelstr. 29.

Meinen lieben Eltern.

Einleitung.

Die Geschichte der Schwefelphosphorverbindungen ist eine richtige Komödie der Irrungen. Ein Dutzend Phosphorsulfide ist im Laufe der Zeiten in der Literatur beschrieben worden: P_4S, P_2S, P_4S_3, P_4S_5, P_8S_{11}, P_2S_3, P_4S_7, PS_2 (P_3S_6), P_4S_9, P_2S_5, PS_3, PS_6. Viele unter ihnen, von den einen Autoren genau untersucht und geschildert, wurden von anderen nicht wieder erhalten oder als Gemenge gekennzeichnet.

Die beiden von Berzelius (1842)[1] als Verbindungen angesehenen Körper P_4S und P_2S — letzteren stellte bereits Faraday 1818 dar — sind nach den Arbeiten von H. Schulze (1880)[2], Isambert (1883)[3], Helff (1893)[4] und Boulouch (1902)[5] sicher Mischungen von Schwefel mit farblosem Phosphor. Die Einheitlichkeit der nach den Bruttoformeln P_4S_5, P_8S_{11} und P_4S_9 zusammengesetzten Substanzen muß den Literaturangaben zufolge als sehr fraglich erscheinen; wenn derartige Stoffe überhaupt existieren, sind es wahrscheinlich Doppelverbindungen der anderen Sulfide. Das sogenannte Phosphortrisulfid, P_2S_3, welches von Berzelius (1842) zum erstenmal gewonnen, von Kekulé (1854)[6] näher studiert wurde und wegen seiner Verwendung bei organischen Reak-

1. Ann. der Phys. u. Chem. von Lieb. 46, 129 u. 251 (1842).
2. Jour. für prakt. Chem. N. F. 22, 113 (1880).
3. Compt. rend. 96, 1499, 1628 u. 1771 (1883).
4. Zeitschr. für phys. Chem. 12, 196 (1893).
5. Compt. rend. 142, 1045 (1906).
6. Ann. der Phys. u. Chem. von Lieb. 90, 309 (1854).

tionen allgemeiner bekannt ist, besteht nach den Untersuchungen von Ramme (1879)[7], Rebs (1888)[8], Mai (1891)[9] und Helff (1893) aus einem Phosphorsulfidgemisch, in welchem das erst 1891 als erkannte Sulfid P_4S_7 überwiegt.

Vollkommene Unsicherheit herrscht über das 1840 von Dupré[10] beschriebene PS_3 und das 1842 durch Berzelius in die Literatur eingeführte PS_6, die nach Ramme (1879) nicht existieren.

Nicht viel anders geht es mit dem Phosphordisulfid, $PS_2(P_3S_6)$, mit dem ich mich weiter unten ausführlicher beschäftigen werde.

Bei der Verworrenheit der Originalliteratur nimmt es nicht Wunder, daß auch die Angaben der Hand- und Lehrbücher über die Schwefelphosphorverbindungen recht schwanken. Im Dammer werden P_4S_3, P_2S_3, P_3S_6, P_2S_5, im Abegg P_4S_3, P_4S_7, P_3S_6, P_2S_5, im Friedheim-Gmelin-Kraut[11] P_4S_3, P_4S_5, P_8S_{11}, P_2S_3, P_3S_5, P_4S_7, P_3S_6, P_2S_5 aufgeführt.

Es bleiben nur drei Phosphorsulfide, deren Existenz als unzweifelhaft sicher gelten kann, das 1842 von Berzelius entdeckte P_2S_5, das 1864 durch Lemoine[12] aufgefundene P_4S_3, welches heute eine Rolle in der Zündmassen-Industrie spielt, und das 1891 von Mai isolierte P_4S_7. Da auch diese drei Körper bisher nur sehr mangelhaft beschrieben waren, erschien es interessant, genauere Untersuchungen über ihre Darstellung und Eigenschaften vorzunehmen. Dieser Auf-

---

7. Ber. 12, 940 u. 1350 (1879).
8. Ann. der Chem. 246, 365 (1883).
9. Ann. der Chem. u. Phys. von Lieb. 265, 192 (1891).
10. Ann. der Chem. u. Phys. von Lieb. 73, 435 (1840).
11. Nach der Einleitung zum Kapitel über die Phosphorsulfide, welches selbst erst zum kleinen Teil erschienen ist.
12. Bull. soc. ch. 1, 407; Ann. der Chem. (Suppl.) 3, 241; Compt. rend. 96, 1630 (1864).

gabe habe ich mich auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. A. Stock unterzogen. Daran schloß ich weitere Versuche über ihre Reaktionen miteinander und mit Schwefel, sowie über die Existenz des Phosphordisulfides.

Ueber das Phosphorpentasulfid.

Uebersicht über die bisherigen Arbeiten.

Das Phosphorpentasulfid wurde, wie erwähnt, zum ersten Male im Jahre 1842 von Berzelius dargestellt. Er erhitzte ein Gemenge von farblosem Phosphor und Schwefel über 100°; dabei bildete sich der neue Körper unter explosionsartigen Erscheinungen.

Im Jahre 1854 stellte es dann A. Kekulé dar, indem er roten Phosphor mit Schwefel in einer Kohlendioxydatmosphäre zusammenschmolz; bei diesem Verfahren traten keine Explosionen ein.

V. und C. Meyer[13] verwandten zur Darstellung des Phosphorpentasulfides im Jahre 1879 ebenfalls roten Phosphor; sie schmolzen 40 Teile Schwefel mit 18, 5Teilen Phosphor zusammen, zerkleinerten die Masse, brachten sie in eine mit Kohlendioxyd gefüllte Retorte und destillierten ca. $^1/_3$ ab; dadurch wurden Schwefel, Phosphor und flüchtigere Phosphorsulfide entfernt. Der in der Retorte gebliebene Rückstand wurde gepulvert und nochmals in einer Kohlendioxydatmosphäre destilliert. Das Destillat sollte reines Pentasulfid sein.

In demselben Jahre fand Ramme noch eine andere Darstellungsmethode für Phosphorpentasulfid. Er erhielt es durch Erhitzen von farblosem Phosphor und Schwefel mit Schwefelkohlenstoff im geschlossenen Rohr während 8 bis 10 Stunden auf 210°.

Dervin[14] stellte 1884 Phosphorpentasulfid durch Zu-

---

13. Ber. 12, 609 (1879).
14. B. Soc. Chem. 41, 433 (1884).

sammenschmelzen von P_4S_3 mit Schwefel her, und 1886 gewann es Isambert[15], indem er eine Lösung von P_4S_3 und Schwefel in Schwefelkohlenstoff dem Lichte aussetzte.

1883 bekam Rebs reines Pentasulfid durch Extraktion von Phosphorschwefelschmelzen mit Schwefelkohlenstoff. Im Jahre 1891 benutzte Mai das P_2S_5 als hochsiedendes Heizmittel bei Dampfdichtebestimmungen nach V. Meyer. Er unterwarf eine rohe Schmelze von der Bruttozusammensetzung P_2S_5 der Destillation.

Sehr eingehende Versuche über das P_2S_5 stellten A. Stock und K. Thiel[16] und H. v. Schönthan[17] 1905 an, um es in reinem Zustande zu erhalten und seine physikalischen Konstanten zu bestimmen. In ein einseitig zugenietetes Mannesmannstahlrohr wurde eine filtrierte Lösung von 20 g farblosem Phosphor, 60 g Schwefel und 0,5 g Jod in 150 ccm Schwefelkohlenstoff gegeben und das Rohr verschlossen. Nach zwölfstündigem Erhitzen auf 120—130° war die Bildung des Pentasulfides erfolgt. Das Rohprodukt reinigten die genannten Autoren durch Umkristallisieren aus heißem Schwefelkohlenstoff. Das so erhaltene Phosphorpentasulfid erhitzten sie zum Sieden und kondensierten die Dämpfe rasch; das Sublimationsprodukt wurde dann mit kaltem Schwefelkohlenstoff ausgelaugt und die Lösung freiwilliger Verdunstung überlassen. Auf diese Weise erhielten Stock und Thiel eine Substanz von einer sehr annähernd auf die Formel P_2S_5 stimmenden Zusammensetzung, deren physikalische Konstanten aber von denen des gewöhnlichen Pentasulfides verschieden waren.

Diese Arbeiten wurden 1908 von A. Stock und H. v. Bezold[18] fortgesetzt, indem sie die Darstellung des Pentasulfides nach der Kekuléschen Methode zum Gegenstand

---

15. Compt. rend. 102, 1386 (1886).
16. Ber. 38, 2719 (1905).
17. Ber. 38, 2720 (1905).

ihrer Untersuchungen machten. Die Ausgangsmaterialien wurden diesmal besonders sorgfältig gereinigt. Die Darstellung geschah durch Zusammenschmelzen von rotem Phosphor und Schwefel, und zwar unter Anwendung eines Ueberschusses von Schwefel, um die Bildung des Pentasulfides, des schwefelreichsten der bekannten Phosphorsulfide, möglichst zu begünstigen.

Das Zusammenschmelzen nahmen Stock und v. Bezold im Reagenzglas im Kohlendioxydstrom vor. Zuerst trugen sie eine kleine Menge des Gemisches ein und erwärmten bis die Masse zu reagieren anfing. Hatte die Reaktion einmal begonnen, so schritt sie ohne weitere Wärmezufuhr fort und es wurde nun auch noch das Uebrige in kleinen Portionen zugefügt. Nach dem Erkalten kristallisierten sie das so erhaltene Rohprodukt zwei- bis dreimal aus Schwefelkohlenstoff um.

Im folgenden gebe ich eine Zusammenstellung der von den früheren Autoren gefundenen physikalischen Konstanten des P_2S_5.

I. W. Hittorf[19] bestimmte 1865 den Siedepunkt des Pentasulfides zu 530°.

Das 1879 von V. und C. Meyer gewonnene Produkt hatte den Schmelzpunkt 274—276° und die Dampfdichte 7,67 (berechnet für P_2S_5: 7,68). Diese Dampfdichtebestimmung zeigte, daß P_2S_5 beim Verdampfen keine nennenswerte Dissoziation erleidet.

1882 wiederholte Goldschmidt[20] die Siedepunktsbestimmung und fand 518° unter 728,5—734 mm Druck. Die Abweichung von dem von Hittorf gefundenen höheren Wert suchte er durch die Anwesenheit höher siedender Phosphorsulfide in den von letzterem untersuchten Präparaten zu erklären.

---

18. Inaugural Dissert. (1908).
19. Ann. der Chem. u. Phys. von Pogg. 126, 196 (1865).

Isambert ermittelte (1886) den Siedepunkt zu 520° und die Dampfdichte zu 8,09.

Mai (1891) fand den Siedepunkt bei 10—11 mm Druck zu 332—340°.

Helff bestimmte (1893) das Molekulargewicht mit Hilfe der Dampfdichte; er fand für letztere 7,54 und 7,57, woraus er für das Molekulargewicht 217,8 und 218,7 berechnete (theoretisch ist es 222).

M. v. Recklinghausen[21] ermittelte den Siedepunkt mit einem Kohlendioxyd-Quecksilberthermometer zu 526°.

Das im Jahre 1905 von Stock und Thiel erhaltene Produkt zeigte ganz andere physikalische Konstanten. Sie schlossen daraus auf die Existenz einer zweiten Modifikation des P_2S_5. Das Molekulargewicht des gewöhnlichen Sulfides in Schwefelkohlenstoff bestimmten sie zu P_4S_{10}.

Stock und v. Bezold erhielten im Jahre 1908 ein bei 276° schmelzendes Sulfid.

Versuche zur Darstellung von P_2S_5 nach älteren Angaben.

Bevor ich zu eigenen Versuchen überging, bemühte ich mich, Phosphorpentasulfid nach den älteren Angaben darzustellen. Die Kekulésche Methode, die auch H. v. Bezold anwandte, schien die einfachste zu sein. Ich schmolz also Phosphor und Schwefel im Kohlendioxydstrom zusammen, indem ich einen Ueberschuß von 5% Schwefel nahm, wie es auch H. v. Bezold getan hat. Zuerst wurde nur eine geringe Menge des Gemisches zur Reaktion gebracht und dann das Uebrige in kleinen Portionen allmählich eingetragen. Das erkaltete Rohprodukt wurde schnell zerkleinert und im Extraktionsapparat mit 150 ccm Schwefelkohlenstoff umkristallisiert. Der Extraktionsapparat bestand aus einem

20. Ber. 15, 303 (1882).
21. Ber. 26, 1514 (1893).

700 ccm fassenden, birnförmigen Kolben, der das Lösungsmittel enthielt und auf dem ein gut wirkender Kühler aufgeschliffen war. An das untere Ende des Kühlrohres ließ sich ein 10 cm langes und 4 cm weites, unten mit Filtrierpapier überbundenes Glasrohr anhängen, in dem sich die Substanz befand. Ich ließ das Lösungsmittel so lange sieden, bis alles aus der Hülse herausgelöst war. Die reine Substanz kristallisierte im Kolben aus. Die Schwefelkohlenstofflösung wurde abgegossen, das Pentasulfid abgenutscht, mit Schwefelkohlenstoff nachgewaschen und im Wasserstoffstrom getrocknet; das Umkristallisieren wiederholte ich dreimal; bei dem zum drittenmal so behandelten Produkt ergab die Schmelzpunktbestimmung folgendes: bei 261°[22] wurde es feucht, bei 280° sinterte es zusammen und bei 285° war das letzte feste Teilchen verschwunden[23]. Das so erhaltene Produkt war also noch sehr unrein. Daher versuchte ich das Pentasulfid nach der Methode, die von V. und C. Meyer zuerst ausgearbeitet worden war, und in den „Uebungsbeispielen a. d. unorg. Experimentalchemie" von H. und W. Biltz vorgeschlagen ist, herzustellen.

160 g Schwefelblumen mischte ich mit 62 g trockenem roten Phosphor. Ein Löffel dieses Gemisches wurde in einen $^3/_4$ Literkolben gebracht, aus dem die Luft durch Kohlendioxyd verdrängt war, der Kolben erhitzt bis die Reaktion eintrat, dann der Brenner sofort entfernt und das Gemisch nach und nach so schnell eingetragen, daß jede Portion sofort reagierte. Nach dem Erkalten der ganzen Masse wurde der Kolben zerschlagen, das graue Rohprodukt zur Reinigung aus einer kleinen weithalsigen Retorte destilliert und die Hauptmenge des Destillates in einem trockenen Kolben auf-

22. Sämtliche Temperaturen der Schmelzpunkte in dieser Arbeit sind „korrigiert".

23. Weiter unten wird auseinandergesetzt, warum es sich empfiehlt, diese drei Temperaturzahlen an Stelle eines einzigen Schmelzpunktes auszuführen.

gefangen. Das hellgelbe amorphe Destillat schmolz zwischen 266—273°, war also auch noch nicht rein.

Ich versuchte nun, ob ich zu einem besseren Resultate kommen konnte, wenn ich dem Phosphorschwefelgemisch eine geringe Menge Jod zusetzte, wodurch in anderen ähnlichen Fällen günstige Wirkungen erzielt worden sind. Ich brachte das so hergestellte Gemenge durch Zusammenschmelzen im Reagenzglas in einer Kohlendioxydatmosphäre zur Reaktion und kristallisierte die rohe Schmelze einmal aus Schwefelkohlenstoff um. Das gewonnene Sulfid schmolz bei 266—279—285°; es wurde noch zweimal umkristallisiert, wonach es bei 280—283—287° schmolz.

Die älteren Vorschriften sind also nach diesen Erfahrungen zur Darstellung wirklich reinen Pentasulfides ungeeignet. Auch ein technisches, von Kahlbaum bezogenes Präparat erwies sich als unrein. Es schmolz etwa zwischen 256—281°; seine Analyse ergab folgendes Resultat:

Ber.: S 72,1; P 27,9.
Gef.: S 69,1; P. 30,6.

Ich mußte also eine neue Darstellungsmethode ausfindig machen.

Bevor ich zur Besprechung meiner dahinzielenden Versuche übergehe, sei einiges über die Darstellung der von mir benutzten Materialien gesagt.

1. Schwefel.

Den von Kahlbaum als purissimum kryst. bezeichneten Schwefel pulverte und trocknete ich und bewahrte ihn in Kappenflaschen auf. Die Analyse des Schwefels nach der Methode von Carius ergab:

0,0859 g Subst.: 0,6250 g $BaSO_4$, also 99,9% S.

2. Phosphor.

Roter Phosphor des Handels wurde 24 Stunden lang

mit Natronlauge gekocht, von der Lauge durch Zentrifugieren getrennt und darauf so oft mit Wasser aufgerührt und zentrifugiert, bis die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagierte. Hierauf wurde der Phosphor weitere 24 Stunden mit Wasser gekocht, wieder zentrifugiert, abgenutscht, mit Alkohol und Aether nachgewaschen und über Phosphorpentoxyd getrocknet. Den so gereinigten Phosphor analysierte ich nach der Methode von Carius durch Oxydation mit Brom und Salpetersäure in geschlossenem Rohr und Fällung der entstandenen Phosphorsäure mittels Magnesiamixtur.

0,0732 g Subst.: 0,2600 g $Mg_2P_2O_7$, also 99,3 % P.

Eine zweite Bestimmung nahm ich durch Verdampfen des Phosphors im Vakuum der Quecksilberluftpumpe vor. Der zu analysierende Phosphor befand sich in einem Porzellanschiffchen; sein Dampf wurde von einer Kupferspirale unter Bildung von Kupferphosphid aufgenommen. Der nicht flüchtige Rückstand wurde gewogen. Dabei erhielt ich folgenden Wert:

Angewandt: 0,1942 g Subst. Gewichtszunahme der Kupferspirale 0,1926 g. Rückstand im Schiffchen 0,0018 g, also 99,1 % P,
0,9 % Rückstand.

Eine qualitative Probe ergab, daß der Rückstand neben Eisen und Phosphorsäure etwas Natrium enthielt. Eine weitergehende Reinigung des Phosphors ließ sich nicht durchführen.

3. Schwefelkohlenstoff.

Das von Kahlbaum in den Handel gebrachte Produkt wurde destilliert, dann zwölf Stunden lang mit Quecksilber und viel Chlorcalcium geschüttelt, um fremde Schwefelverbindungen und Feuchtigkeit zu entfernen, darauf nochmals destilliert und in einer braunen Flasche über Phosphorpentoxyd aufbewahrt. Mir kam es, da ich den Schwefel-

kohlenstoff ausschließlich als Lösungsmittel verwendete, vor allem darauf an, daß er beim Verdampfen keinen Rückstand hinterließ. Ein kleines gewogenes Kölbchen wurde mit ca. 12 g Schwefelkohlenstoff gefüllt, gewogen und nun der Schwefelkohlenstoff langsam an der Wasserstrahlpumpe verdampft. Das Gewicht des Kölbchens hatte danach nicht merklich zugenommen. Dieser reine Schwefelkohlenstoff blieb auch nach 24stündigem Sieden am Rückflußkühler vollständig flüchtig.

Neue Versuche zur Darstellung von P_2S_5.

Mit den auf diese Weise möglichst rein hergestellten Ausgangsmaterialien versuchte ich die Reindarstellung des Pentasulfides. Zu diesem Zweck stellte ich drei Mischungen von je 10 g Gesamtgewicht her: bei einer entsprach der Gehalt an Phosphor und Schwefel genau der Formel P_2S_5, die zweite enthielt 5 %, die dritte 10 % mehr Schwefel, als theoretisch nötig war. Das fein verriebene und gut gemischte Material trug ich portionsweise in Reagenzgläser in einer Kohlendioxydatmosphäre ein und brachte es durch Erwärmen zur Reaktion; die abgekühlten Massen zerkleinerte ich und kristallisierte sie mit je 150 ccm Schwefelkohlenstoff im Extraktionsapparat (s. o.) um. Dann wurde die Schwefelkohlenstofflösung abgegossen und die auskristallisierte Substanz gewaschen und getrocknet. Von diesen verschiedenen Produkten bestimmte ich den Schmelzpunkt mit möglichster Genauigkeit in einem besonders konstruierten Apparat. Dieser bestand aus einem 9 cm langen, $5^1/_2$ cm weiten Kolben aus Jenaer Glas mit einem 7 cm langen und 3 cm weiten Halse, der mit einem doppelt durchbohrten Bleistopfen verschlossen war. Durch die eine Bohrung führte ein durch eine Turbine getriebener Wittscher Rührer und durch die andere ein Normalthermometer. Als Heizflüssig-

keit diente konzentrierte Schwefelsäure, deren Temperatur in der Nähe des zu beobachtenden Punktes äußerst langsam gesteigert und durch Rühren gleichmäßig gehalten wurde. Die Substanzen befanden sich in dünnwandigen ca. 3 cm weiten, evakuierten und abgeschmolzenen Röhrchen, die an dem Thermometer so befestigt waren, daß sie in die Säure eintauchten. Von jedem Produkt wurden zwei Schmelzpunktsbestimmungen gemacht. Um das Verhalten des Produktes beim Erwärmen genauer zu kennzeichnen, habe ich bei den Bestimmungen immer drei Punkte festgestellt[24]: 1. die Temperatur, bei der die Substanz eben feucht wurde, 2. die Temperatur, bei der sie deutlich zusammensinterte, 3. die Temperatur, bei der sie vollkommen geschmolzen war. Die Schmelzpunkte der nach obiger Vorschrift gewonnenen Produkte waren:

	I. Schmelzpunkt-bestimmnng.	II. Schmelzpunkt-bestimmung.
Theoretische Mengen P und S	261-276-283°	262-279-282°
5 % S Ueberschuß	252-272-285°	252-272-285°
10 „ „ „	258-267-282°	259-266-282°

Das Resultat ließ also noch viel zu wünschen übrig. Ich wiederholte die Versuche derselben Zusammensetzung und außerdem mit Gemengen, die 15, 20 und 30 % Schwefel im Ueberschuß enthielten, erhitzte aber diesmal die geschmolzenen Massen bis zur beginnenden Destillation. Das Ergebnis dieser Versuche war bedeutend besser, wie die nachstehende Tabelle zeigt:

Theoretische Mengen	I. Schmelzpunkt-bestimmung.	II. Schmelzpunkt-bestimmung.
P und S	268-280-289°	276-280-288°
5 % S Ueberschuß	259-274-285°	260-279-285°

24. Dadurch bekommt man (vgl. Ber. 42, 2068 [1909]) ein weit besseres Bild über die Reinheit eines Materials, als aus einer einzigen Zahl gewonnen werden kann.

	I. Schmelzpunkt-bestimmung.	II. Schmelzpunkt-bestimmung.
10 % S Ueberschuß	255-268-285°	260-269-284°
15 „ „ „	267-275-287°	265-276-286°
20 „ „ „	254-271-unscharf	255-270-unscharf
30 „ „ „	bei 100° zäh, bei 290° noch nicht vollständig geschmolzen.	wie bei der ersten Bestimmung.

Diese Schmelzpunkte zeigten deutlich, daß die nun vorliegenden Produkte erheblich reiner waren als die ersten. Ich kristallisierte sie alle nochmals um; die Schmelzpunkte wurden dadurch einige Grad höher. Trotzdem aber mußte der Versuch, auf diesem Wege zu Körpern von ganz einheitlicher Zusammenstellung zu gelangen, wenig aussichtsvoll erscheinen. Jedoch konnte ich aus meinen Beobachtungen folgende Schlüsse ziehen: 1. Bei Anwendung eines Ueberschusses von Schwefel wurde der Schmelzpunkt schlechter und um so weniger scharf, je größer der Schwefelüberschuß war; durch einen Ueberschuß an Schwefel läßt sich also eine besonders reichliche Bildung von P_2S_5 unter den Bedingungen, wie ich sie anwandte, nicht erzwingen. Auf diese Tatsache werde ich bei der endgültigen Darstellung des reinen Pentasulfides noch zurückkommen. 2. Die Produkte wurden um so reiner, je höher die Temperatur war, der man die Schmelze unterwarf. Auf diese beiden Beobachtungen gründete ich weitere Versuche zur Darstellung des reinen Pentasulfides. Ich hoffte, solches unter Anwendung eines Ueberschusses an Schwefel zu bekommen, wenn ich die Schmelze einer recht hohen Temperatur aussetzte.

Deshalb machte ich folgenden Versuch:

10 g Phosphor wurden mit einem Ueberschuß von Schwefel (25 % mehr, als die Theorie für P_2S_5 verlangt) gut gemischt und die Mischung in der bekannten Weise zusammengeschmolzen; die rohe Schmelze wurde in ein Rohr

aus Jenaer Glas gebracht, das Rohr evakuiert, zugeschmolzen und vier Stunden lang in einem ganz mit Sand gefüllten verschraubten Eisenrohr auf 700° erhitzt. Die abgekühlte Schmelze extrahierte ich mit 200 ccm heißem Schwefelkohlenstoff; das dadurch gewonnene kristallisierte Produkt wusch ich mit kaltem Schwefelkohlenstoff aus und trocknete es. Der Schmelzpunkt bewies mir, daß das Präparat noch unrein war; es wurde bei 100° feucht, dann zähflüssig und war selbst bei 300° noch nicht vollkommen geschmolzen. Ein wiederholtes Umkristallisieren ergab kein besseres Resultat.

Bei einem neuen Versuch wandte ich einen noch größeren Schwefelüberschuß an.

Ich mischte 5 g Phosphor mit 25 g Schwefel und behandelte das Gemenge wie bei dem vorigen Versuch. Der Schmelzkuchen wurde mit 200 ccm Schwefelkohlenstoff extrahiert. Diesmal fiel aber im Kolben nichts aus. Die Substanz im Extraktionsrohr ballte sich dabei zu einem festen Klumpen zusammen. Ich erneuerte den Schwefelkohlenstoff und zerkleinerte die Substanz noch einmal; doch auch jetzt ging kaum etwas in Lösung. Beim Verdampfen des Schwefelkohlenstoffes hinterblieb ein ganz unbedeutender Rückstand, dessen Schmelzpunkt ich nicht bestimmen konnte, da er zäh blieb.

Offenbar hatten sich bei den beiden letzten Versuchen andere Reaktionen abgespielt als ich vermutet hatte. Wahrscheinlich entstand dabei ein Phosphorsulfid mit einem Schwefelgehalt, welcher denjenigen des Pentasulfides noch übertrifft. Es finden sich ja in der Literatur schon mehrfach Angaben über die Existenz einer solchen Verbindung. Es schien aber auch der wohl sicher noch vorhandene überschüssige Schwefel in Schwefelkohlenstoff unlöslich geworden zu sein. Die erstarrten Produkte besaßen zunächst ein bernsteinartiges Aussehen und wurden nach einigen Tagen gelb und undurchsichtig. Jedenfalls schien ein großer

Ueberschuß an Schwefel der Darstellung des P_2S_5 durchaus ungünstig zu sein, so daß ich wieder auf Versuche mit Phosphor-Schwefel-Mischungen zurückgriff, welche fast genau der Formel 2P + 5S entsprechend zusammengesetzt waren. Ich benutzte einen Ueberschuß an Schwefel von 1% lediglich, um den bei Erhitzen der Masse durch Verdampfen des Schwefels verursachten Verlust auszugleichen.

5 g Phosphor wurden mit 13,1 g Schwefel gut gemischt (theoretisch sind 12,9 g nötig), die Mischung in ein Reagenzglas gebracht, Kohlendioxyd eingeleitet, das Glas in seiner ganzen Ausdehnung mit rußender Flamme schnell und vorsichtig erwärmt und dann die Hitze des klein gestellten Bunsenbrenners auf einer Stelle des oberen Teiles des Reagenzglases konzentriert. Der erhitzte Teil des Gemisches schmolz allmählich und trat dann in Reaktion. Diese pflanzte sich meist von selbst durch die Masse fort; manchmal mußte ihr durch vorsichtiges Erwärmen nachgeholfen werden. Die rohe Schmelze wurde bis zur Destillation erhitzt und in der gewöhnlichen Weise weiter behandelt. Nach der ersten Extraktion mit Schwefelkohlenstoff schmolz die umkristallisierte Substanz 275—281—285°. Nachdem das Produkt viermal umkristallisiert war, zeigte es die Schmelzpunkte 280—281—288°. Alle auf diese Weise hergestellten Präparate zeigten nach häufigem Umkristallisieren immer 288—289° als Endpunkt des Schmelzens. Da ich vermutete, daß die Produkte vielleicht durch das lange Erhitzen bei der Schmelzpunktsbestimmung etwas zersetzt werden, verkürzte ich die Dauer der letzteren dadurch, daß ich das Röhrchen mit dem Pentasulfid sofort in ein schon auf 285° angeheiztes Schwefelsäurebad eintauchte. Aber auch hierbei blieb ein kleiner Teil ungeschmolzen und verschwand erst bei 288°.

Ein reineres Produkt erhielt ich, indem ich die letzte Darstellungsweise dadurch abänderte, daß ich die Rohschmelze auf Rotglut erhitzte. Damit kam ich zu der besten

Methode zur Darstellung des P_2S_5,

welche ich finden konnte.

Es wurde eine Mischung von Phosphor und Schwefel in dem für P_2S_5 berechneten Verhältnis mit einem Zuschlag von 1 % Schwefel hergestellt, 27 g von dieser Mischung in ein 4 cm weites Reagenzglas gefüllt, mit einem Uhrglas bedeckt und unter Einleiten eines schwachen Kohlendioxydstromes die ganze Masse mit rußender Flamme vorsichtig vorgewärmt und eine Stelle des oberen Teiles des Reagenzglases mit einer kleinen Flamme bis zum Eintritt der Reaktion erhitzt. Die geschmolzene Substanz wurde darauf zur beginnenden Destillation gebracht. Unter dem Reagenzglase befand sich ein Gefäß mit Sand, das bei eventuellem Springen des Glases das brennende Gemisch aufnehmen konnte. Die Rohschmelze wurde nach dem Erkalten zerkleinert, in ein starkes Jenaer Rohr gefüllt, das Rohr evakuiert, zugeschmolzen und in einem Eisenrohr 4 Stunden lang auf 700° gehalten. Nach dem Erkalten zerschlug ich das Rohr, zerkleinerte das Pentasulfid und kristallisierte es aus 200 ccm Schwefelkohlenstoff um, wusch es mit Schwefelkohlenstoff nach und trocknete es im Wasserstoffstrom. Bei der ersten Extraktion erhielt ich 19 g Pentasulfid, dessen Schmelzpunkt 276—278—284° war. Nach dem zweiten Umkristallisieren bekam ich 17 g vom Schmelzpunkt 280—284—289°, nach dem dritten Umkristallisieren 15,5 g vom Schmelzpunkt 285—288—290°. Wenn ich die Substanz nach der dritten Kristallisation bei 100° im Wasserstoffstrom trocknete, gewann ich ein Produkt, das bei 286—288—290° schmolz. Dieses war das reinste Präparat, welches ich darstellen konnte. Ein weiteres Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff führte zu keinem besser schmelzenden Pentasulfid. Ich habe ein Produkt sogar zehnmal aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert, sein Schmelzpunkt war bei 285—288—290° geblieben. Der noch nicht ganz einheitliche Schmelzpunkt der

Substanz brachte mich auf die Vermutung, sie könne vielleicht etwas P_4S_7 enthalten, das ja in Schwefelkohlenstoff äußerst schwer löslich ist und sich daher durch Umkristallisieren kaum entfernen läßt. Um das Präparat davon zu befreien, kochte ich, weil P_4S_7 durch Wasser leichter angegriffen wird als P_2S_5, 8 g Phosphorpentasulfid eine Stunde lang mit Wasser; ich erhielt nach dieser Operation 1,5 g Sulfid zurück, dessen Schmelzpunkt sich verschlechtert hatte; er war 235—290°, bei 304° wurde die Substanz schwarz.

Deshalb begnügte ich mich mit dem nach der obigen Vorschrift hergestellten Pentasulfid. Das Produkt analysierte ich, indem ich es wieder nach der Methode von Carius zu Schwefel- und Phosphorsäure oxydierte:

I. 0,1067 g Subst.: 0,1069 g $Mg_2P_2O_7$; 0,5591 g $BaSO_4$.
II. 0,1111 g Subst.: 0,1117 g $Mg_2P_2O_7$; 0,5233 g $BaSO_4$.

Für P_2S_5:

Ber.: P 27,92; S 72,08.
Gef.: I. P 27,86; S 71,96.
Gef.: II. P 27,93; S 71,88.

Das so dargestellte Phosphorpentasulfid erlitt beim Aufbewahren eine spontane Aenderung, auch wenn das Produkt im evakuierten Röhrchen eingeschmolzen war. Schon nach zwei Tagen war der Sinterpunkt der Substanz 1—2° tiefer als vorher; in dem evakuierten Röhrchen befand sich Schwefelwasserstoff. Ein Produkt, das in solchen Röhrchen drei Monate lang aufbewahrt worden war, hatte den Schmelzpunkt: 281—283—291° (vorher war er 285—288—290°). Auch das zehnmal umkristallisierte Präparat ergab dieselben Zahlen. Durch Umschmelzen in einem auf 300° erhitzten Metallbad änderte sich der Schmelzpunkt nicht, nach zweimaligem Umkristallisieren hatte das Sulfid aber wieder die höchste erreichbare Reinheit.

Mehrere Versuche stellte ich zur Entscheidung der Frage an, ob sich P_2S_5 vielleicht aus $P_4S_3 + S$, oder aus $P_4S_7 + S$ in reinerer Form gewinnen lasse. Auch hierbei aber kam ich

immer zu dem oben erwähnten Produkt, dessen Schmelzpunkt zwischen 286—288—290° lag.

Ich versuchte schließlich auch, P_2S_5 von besserem Schmelzpunkt zu bekommen, indem ich eine bei Zimmertemperatur gesättigte Schwefelkohlenstofflösung einer Temperatur von —20° aussetzte; es schieden sich schöne Kristalle ab, deren Schmelzpunkt bei 280—284—287° lag. Dieses Produkt konnte ich nicht umkristallisieren, da die Ausbeute wegen der geringen Löslichkeit des P_2S_5 in Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur (1 : 450) sehr klein war.

Uebrigens sei hervorgehoben, daß die von mir hergestellten Präparate vielleicht doch reiner waren, als es ihr Schmelzpunkt vermuten ließ. Es besteht die Möglichkeit, daß sich auch das reinste P_2S_5 bei seiner Schmelztemperatur partiell zersetzt und deshalb unscharf schmilzt. Der Verlauf der Schmelzpunktskurven von P_4S_3 + P_2S_5 (s. u.) spricht hierfür.

Eigenschaften des Phosphorpentasulfides.

Das Phosphorpentasulfid ist ein hellgelber, schön kristallisierter Körper, der gleich nach seiner Darstellung geruchlos ist, beim Stehen an der Luft sich aber unter Schwefelwasserstoffentwicklung allmählich zersetzt. Durch Wasser erleidet es in der Kälte langsam, schneller beim Erhitzen Zersetzung unter Schwefelwasserstoffabgabe. In Natronlauge ist es in der Kälte schwer, in der Wärme etwas leichter löslich. Beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck erleidet es eine geringe Zersetzung.

Zur Bestimmung der Löslichkeit des Pentasulfides in Schwefelkohlenstoff wurde feingepulvertes überschüssiges P_2S_5 bei Zimmertemperatur mit Schwefelkohlenstoff 24 Stunden lang geschüttelt:

Die Löslichkeit betrug 1 : 450.

I. In 11,9812 g Lösung: 0,0267 g P_2S_5; Löslichkeit: 1 : 447.

II. In 12,3060 g Lösung: 0,0275 g P_2S_5; Löslichkeit: 1 : 446.

Nach weiterem 24stündigen Schütteln bekam ich denselben Wert:

In 12,9242 g Lösung: 0,0290 g P_2S_5; Löslichkeit: 1 : 443.

Zur Bestimmung der Löslichkeit bei 0° wurde die bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung mehrere Stunden lang mit Eis gekühlt.

Die Löslichkeit betrug 1 : 555.

I. In 12,4528 g Lösung: 0,0224 g P_2S_5; Löslichkeit: 1 : 554.

II. In 11,5670 g Lösung: 0,0205 g P_2S_5; Löslichkeit: 1 : 563.

Zur Bestimmung der Löslichkeit bei —20° wurde die Lösung mehrere Stunden lang in einer Kältemischung gehalten.

Die Löslichkeit betrug 1 : 1250.

I. In 12,6000 g Lösung: 0,0102 g P_2S_5; Löslichkeit: 1 : 1234.

II. In 10,5203 g Lösung: 0,0089 g P_2S_5; Löslichkeit: 1 : 1293.

Größer ist die Löslichkeit des Petasulfides in Schwefelkohlenstoff in der Hitze. Wenn man eine durch langes Sieden des Schwefelkohlenstoffes heiß gesättigte Lösung des Sulfides auf Zimmertemperatur bringt, so bleibt mehr Substanz gelöst, als sich nach den ersten, oben wiedergegebenen Bestimmungen erwarten läßt. Das ist darauf zurückzuführen, daß sich das P_2S_5 bei der Siedetemperatur des Schwefelkohlenstoffes bereits sehr merklich zersetzt. Denn während das Produkt, welches sich beim Abkühlen kristallinisch ausgeschieden hatte, den alten Schmelzpunkt zeigte, schmolz das durch Verdampfen der Mutterlauge erhaltene Sulfid sehr viel weniger scharf: 261—270—282°.

Nach 12stündiger Behandlung von P_2S_5 mit siedendem Schwefelkohlenstoff und Abkühlung der Lösung betrug die Löslichkeit 1 : 220.

Bei 17°:

I. In 12,2076 g Lösung: 0,0555 g P_2S_5; Löslichkeit: 1 : 218.

II. In 11,6146 g Lösung: 0:9528 g P_2S_5; Löslichkeit: 1:219. Bei 0° betrug sie 1:275.

I. In 13,0224 g Lösung: 0,0470 g P_2S_5; Löslichkeit: 1:276.

II. In 11,6050 g Lösung: 0,0428 g P_2S_5; Löslichkeit: 1:270. Bei —20° betrug sie 1:350.

I. In 11,2356 g Lösung: 0,0332 g P_2S_5; Löslichkeit: 1:337.

II. In 12,1422 g Lösung: 0,0358 g P_2S_5; Löslichkeit: 1:341.

Die Dichte des feingepulverten Phosphorpentasulfides wurde nach der Schwebemethode in einer Mischung von Chloroform und Bromoform bei 17° zu 2,09 ermittelt. Bei einer Dichte der Chloroform-Bromoform-Mischung von 2,10 schwamm die Substanz an der Oberfläche, bei 2,08 sank sie vollkommen unter.

Eine zweite Bestimmung mit anderem Material ergab dasselbe Resultat.

Zur Bestimmung des Siedepunktes des P_2S_5 mit dem Le Chatelierschen Pyrometer diente folgende Einrichtung.

Ein an einem Ende geschlossenes Glasrohr, von 20 cm Länge und 2 cm Weite, wurde $2^1/_2$ cm tief durch eine Asbestplatte hindurchgesteckt. Ueber der Platte und dicht am Glasrohr anliegend befand sich ein dicker Mantel aus Asbestpapier, der die von unten strahlende Wärme zurückhielt. Im Rohr befand sich 12 g Substanz. Das obere Ende des Rohres war mit einem doppelt durchbohrten Stopfen versehen. In der einen Bohrung befand sich ein Kapillarröhrchen zum Einleiten von Kohlendioxyd und in der anderen ein dünnwandiges Glasröhrchen, welches das Thermoelement enthielt. Die Lötstelle des Thermoelementes stieß auf den Boden des Röhrchens, welches bis in die Nähe der geschmolzenen Substanz ragte. Die Verbindungsklemmen zwischen Thermoelement und Pyrometer wurden auf 0° gehalten. Zum Erhitzen dienten zwei Teclubrenner. Vor der Bestimmung wurde das Pyrometer geeicht. Dies geschah durch eine Bestimmung des Siedepunktes des

Schwefels, der nach R. Rothe[25] unter 760 mm Druck bei 445° liegen soll. Mit dem richtig eingestellten Pyrometer fand ich als Siedepunkt des P_2S_5 513—515° bei 759 mm Druck. Nach Abkühlen der Substanz wurde bei wiederholtem Erhitzen der Siedepunkt unverändert gefunden. Der Schmelzpunkt des abgekühlten Produktes war 275—279—285°, ein Beweis, daß die Substanz bei der hohen Temperatur sich erheblich zersetzte.

---

25. Z. f. Instrumentenkunde S. 364 (1903).

Ueber die Existenz des Phosphordisulfides.

$PS_2(P_3S_6)$.

Ein Phosphordisulfid wurde zum ersten Male im Jahre 1875 von August Seidel[26] beschrieben, der in einer wenige Jahre später erschienenen Veröffentlichung Hübners und von da an in der gesamten Literatur irrtümlich Seiler genannt wurde. Seidel erhielt die neue Substanz, als er bei Versuchen zur Darstellung von Phosphorsulfojodiden Lösungen von Phosphor, Schwefel und Jod in Schwefelkohlenstoff auf etwa 150° erhitzte. Er kristallisierte die beim Abkühlen der Flüssigkeit ausgeschiedenen Kristalle aus Schwefelkohlenstoff unter Druck (bei ca. 180°) um und schrieb ihnen auf Grund recht gut stimmender Analysen die Formel PS_2 zu. Offenbar derselbe Körper entstand, als er Schwefelkohlenstofflösungen gewisser Konzentrationen von Phosphor und Schwefel ohne Jodzusatz erwärmte. Bei manchen Analysen bekam er allerdings weniger gute Resultate, was er auf Verunreinigungen des analysierten Sulfides zurückführte. Wie die von ihm gefundenen Zahlen zeigen, hatte er offenbar in diesen Fällen das damals noch nicht bekannte P_4S_7 unter den Händen. PS_2 bildet nach seinen Angaben monokline Kristalle von blaß schwefelgelber, zuweilen einen Stich ins Goldgelbe zeigender Farbe, vom Schmelzpunkt 248—249° und dem Siedepunkt ca. 500°; bei der Zersetzung

---

26. „Ueber Schwefelphosphorverbindungen und die Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Cyanamidnatrium", Inauguraldissertation Göttingen 1875.

mit Wasser lieferte es neben Schwefelwasserstoff Phosphorsäure und phosphorige Säure.

1879 erschien eine ebenfalls im Göttinger Laboratorium ausgeführte Arbeit von G. Ramme (mitgeteilt von Hübner) über Phosphorsulfide. Ramme wollte P_2S_3 durch Erhitzen entsprechender Mengen von Phosphor und Schwefel in Schwefelkohlenstofflösung darstellen, bekam dabei aber nur eine Substanz von der Zusammensetzung PS_2.

„Das sechsmal aus Schwefelkohlenstoff in verschlossenen Röhren umkristallisierte Phosphorsulfid schmolz bei 296 bis 298° (nicht, wie Seiler angibt, bei 248—249°)". Dieselbe Substanz bildete sich, wenn bei der Darstellung ein großer Ueberschuß an Phosphor (bis zu 6 Atomen P auf 1 Atom S) angewandt wurde; ferner auch, als Ramme „nach den Angaben von Kekulé Phosphortrisulfid durch Erhitzen von rotem Phosphor mit Schwefel herzustellen suchte". „Ebensowenig wie das Phosphortrisulfid konnte er das P_4S_3 von Lemoine erhalten" und gelangte daher zu dem Schluß, daß „höchstwahrscheinlich Phosphor und Schwefel sich nur in den Verhältnissen PS_2 und P_2S_5 verbinden".

Sehr bald darauf ergänzte Ramme die erste Veröffentlichung. Lakonisch teilte er mit: „Die Dampfdichtebestimmung des Phosphordisulfids PS_2 wurde nach dem von V. und C. Meyer ... angegebenen Verfahren ausgeführt und zeigte, daß die Verbindung nicht PS_2, sondern P_3S_6 sei." Inzwischen war ihm übrigens auch die Darstellung des P_4S_3 gelungen.

E. Dervin schrieb 1884, daß PS_2 entstand, als er Schwefelkohlenstofflösungen von P + S, P_4S_3 + S, P_4S_3 + P_2S_3, P_4S_3 + P_2S_5 erwärmte oder dem Lichte aussetzte.

1888 glaubte auch H. Rebs bei Versuchen zur Gewinnung von P_2S_3 statt dessen PS_2 dargestellt zu haben; seine Analysenzahlen wichen aber ziemlich stark von den theoretischen ab.

I. Mai, der drei Jahre später P_3S_6 durch Erhitzen von

Schwefel und rotem Phosphor in den entsprechenden Verhältnissen und fraktionierte Destillation des Rohproduktes zu erhalten suchte, kam zu keinen einheitlichen Substanzen, sondern nur zu Körpern, deren Zusammensetzung sich der Formel P_3S_6 näherte. Im Laufe seiner Untersuchungen entdeckte er das Sulfid P_4S_7.

1893 bestimmte A. Helff in einer umfangreichen, im Ostwaldschen Institut ausgeführten Arbeit die Molekulargewichte der Phosphorsulfide. Für P_3S_6, das er durch Zusammenschmelzen von einem Atomgewicht Phosphor mit zwei Atomgewichten Schwefel und Destillieren der Schmelze bei 10 mm Druck darstellte, fand er aus der nach V. Meyer ermittelten Dampfdichte die Molekulargröße 278,1 und 279,6 (berechnet für P_3S_6: 285). Sehr großes Vertrauen darf man seinen Versuchen jedoch nicht entgegenbringen, da sie nur mit wenigen Zentigramm Sulfid ausgeführt wurden — die gemessenen Gasvolumina betrugen 3 und 3,5 ccm! —, und die Temperatur des zum Heizen benutzten P_2S_5-Dampfes gar zu dicht über dem Siedepunkte des P_3S_6 liegt (nach v. Recklinghausen sind die beiden Temperaturen 524° und 518°). Der Schmelzpunkt des P_3S_6 ist nach Helff 296—298°.

M. v. Recklinghausen bestimmte im gleichen Jahre den Siedepunkt des P_3S_6 zu 516—519°; die unbefriedigenden Analysenzahlen, welche er erhielt, schob er auf einen Sauerstoffgehalt des Sulfides.

Als nächste Veröffentlichung, die sich mit dem Phosphordisulfid beschäftigte, ist eine Arbeit von Girand[27] anzuführen.

Er schmolz Phosphor und Schwefel in verschiedenen Verhältnissen, auch der Formel PS_2 entsprechend, zusammen und bestimmte die Schmelzpunkte der verschiedenen Gemische. Er schloß aus der Schmelzpunktskurve, daß die Bruttozusammensetzung PS_2 keiner Verbindung, sondern einem Eutektikum zukomme.

---

27. Compt. rend. 142, 398 (1906).

Trotz seiner Arbeit ist das PS_2 in die neuesten Handbücher als Verbindung aufgenommen worden. In Anbetracht dieser unklaren und einander widersprechenden Literaturangaben über dieses Phosphordisulfid unternahm ich es, sie nachzuprüfen.

Mit den für die Darstellung des PS_2 empfohlenen Methoden hatte sich kürzlich schon v. Bezold beschäftigt. Das überraschende Ergebnis seiner Arbeit war, daß sich nach keinem der beschriebenen Verfahren Phosphordisulfid gewinnen ließ. Er erhitzte, den alten Vorschriften genau folgend, Schwefelkohlenstofflösungen von Phosphor und Schwefel mit und ohne Jodzusatz, sowie verschiedene Phosphor-Schwefel-Gemische bis zur Reaktion, ohne die erwarteten Resultate zu erhalten. Wenn die Rohprodukte entsprechend den angewandten Substanzmengen die Bruttozusammensetzung PS_2 besaßen, erwiesen sie sich bei der Schmelzpunktbestimmung als durchaus nicht einheitlich. Sobald er sie durch Kristallisation aus Schwefelkohlenstoff reinigen wollte, isolierte er immer das bekannte P_4S_7, niemals aber PS_2.

Da diese Experimente sämtlich resultatlos verlaufen waren, probierte v. Bezold die Darstellung des Disulfides auf anderem Wege, indem er nämlich nicht mehr von Schwefel und Phosphor selbst ausging, sondern Gemenge der Zusammensetzung PS_2 durch Mischen von P_4S_3, P_4S_7 und P_2S_5 miteinander oder mit Schwefel herstellte und sie bis zur Erreichung des Reaktionsgleichgewichtes erhitzte. Schon die ersten Versuche zeigten, daß die beiden Sulfide P_4S_3 und P_2S_5 miteinander unter Bildung eines dritten Stoffes reagierten. Als er sie im Molekularverhältnis $5P_2S_5 + P_4S_3$ (d. i. $P_{14}S_{28} = PS_2$) in einer Kohlendioxydatmosphäre auf 310 ° erwärmte, entstand ein Produkt, welches kein einfaches Gemenge der beiden Komponenten mehr war. Sein Schmelzpunkt lag bei etwa 305 °, während P_4S_3 bei ca. 172 °, P_2S_5 aber bei ca. 290 ° schmilzt.

Augenscheinlich wies die Schmelzpunktskurve der Mischung P_4S_3-P_2S_5 ein Maximum auf, woraus auf die Bildung einer Verbindung geschlossen werden mußte. Da die allerdings sehr unscharfe Schmelztemperatur mit dem von den meisten Autoren für P_3S_6 angegebenen Schmelzpunkte (unkorrigiert ca. 298 °) übereinstimmte, lag die Annahme nahe, daß sich hier dieses Sulfid bildete. Eine ohne besondere Vorsichtsmaßregeln durchgeführte Bestimmung der gesamten Schmelzpunktskurve P_4S_3-P_2S_5 schien diese Vermutung zu bestätigen.

Ich konnte diese Resultate v. Bezolds bestätigen. Bei Wiederholung der Schmelzpunktsmessungen schwankten die Resultate aber ziemlich stark; zudam hatte das Maximum der Kurve eine so abgeflachte Form, daß ich zweifelhaft wurde, ob es tatsächlich dem Phosphorsulfid entspreche, und mich infolgedessen entschloß, P_4S_3-P_2S_5 genauer zu studieren.

Die sonst bei solchen Aufgaben so nützliche thermische Analyse versagte in diesem Falle; das sehr geringe Wärmeleitvermögen und die große Zähigkeit der Phosphorsulfidschmelzen machte die einwandfreie Beobachtung der Abkühlungskurven unmöglich. Hier leistet nun die von A. Stock angegebene Methode zum Nachweis chemischer Verbindungen zweier Komponenten mittels der Sinterpunktskurve vortreffliche Dienste. Bereits eine oberflächliche Bestimmung dieser Kurve bewies, daß das Sulfid, welches sich aus P_4S_3 und P_2S_5 bildet, nicht P_3S_6, sondern das von ihm in der prozentischen Zusammensetzung nur wenig abweichende P_4S_7 ist.

Um das Verhalten der verschiedenen Gemische von P_4S_3 und P_2S_5 beim Sintern und Schmelzen eingehender zu beobachten, wurde eine ganze Reihe solcher Mischungen hergestellt. Dieses Sulfidgemenge wurde nach Molprozenten der Komponenten hergestellt, und zwar so, daß sich die Zusammensetzung von einer Mischung zur nächsten um 10

oder 5, manchmal auch nur um 2,5 Molprozent änderte. Von jeder Mischung wurden 2 g hergestellt und in einer Kohlendioxydatmosphäre geschmolzen. Das Schmelzen der einzelnen, sorgfältig gepulverten und gemischten Produkte wurde in dem oben beschriebenen Apparat möglichst genau beobachtet. Die Schmelzen, deren Gesamtschwefelgehalt weniger als ca. 60 % betrug, erstarrten auch nach monatelangem Stehen bei Zimmertemperatur nicht vollständig, so daß sie für die Beobachtung der Schmelztemperaturen nicht zu gebrauchen waren. Diese mußten infolgedessen bei den Mischungen von 0—60 Molprozent P_4S_3 an mechanischen Gemengen von P_4S_3 bestimmt werden. Es ist zweifelhaft, ob die so gefundenen Zahlen durchaus zuverlässig sind, jedoch kommt es gerade auf dieses Stück der Kurven am wenigsten an.

Folgende Tabelle enthält die bei den Gemischen von $P_4S_3 + P_2S_5$ beobachteten Zahlen:

P_2S_5 Mol%	P_2S_5 g	P_4S_3 Mol%	P_4S_3 g	% S	I Beobachtungsreihe.	II Beobachtungsreihe.
100	2,000	—	—	72,08	286-288-290°	286-288-290°
95	1,901	5	0,099	70,6	253-256-290°	254-256-284°
92,5	1,853	7,5	0,147	70,0	251-257-280°	252-258-280°
90	1,802	10	0,198	69,3	249-252-262°	249-251-263°
87,5	1,753	12,5	0,248	68,5	248-251-263°	249-252-263°
85	1,703	15	0,297	67,9	249-251-289°	250-251-290°
82,5	1,654	17,5	0,437	67,2	248-250-297°	248-251-298°
80	1,604	20	0,396	66,4	249-255-308°	249-254-308°
77,5	1,554	22,5	0,446	65,7	248-280-305°	284-282-305°
75	1,504	25	0,496	65,0	249-296-307°	249-295-308°
72,5	1,454	27,5	0,546	64,3	300-305-311°	300-305-311°
70	1,404	30	0,596	63,6	237-284-307°	239-285-307°
67,5	1,352	32,5	0,648	62,9	222-259-302°	225-258-301°
65	1,301	35	0,698	62,1	221-242-296°	222-243-297°
60	1,201	40	0,799	60,8	210-227-286°	214-230-287°

P_2S_5 Mol%	P_2S_5 g	P_4S_3 Mol%	P_4S_3 g	% S	I Beobachtungsreihe.	II Beobachtungsreihe.
50	0,995	50	1,004	58	135-137-251°	137-138-253°
40	0,799	60	1,201	55,1	128-131-243°	130-131-244°
30	0,596	70	1,404	52,3	122-128-232°	123-127-235°
20	0,396	80	1,604	49,5	125-127-208°	125-128-210°
15	0,297	85	1,703	48,0	136-139-145°	135-140-147°
10	0,198	90	1,802	46,5	135-137-149°	132-135-148°
5	0,098	95	1,902	45,1	139-151-162°	142-154-165°
0	—	100	2,000	43,7	170-171-172°	170-171-172°

Die für die Sinter- und Schmelzpunkte bei den beiden Beobachtungsreihen gefundenen Zahlen stimmen, wie die Tabelle zeigt, im ganzen sehr gut miteinander überein; nur bei den mechanischen Mischungen werden etwas größere Abweichungen beobachtet.

Die dabei benutzten Sulfide P_4S_3 und P_2S_5 wurden in möglichster Reinheit hergestellt. Das P_2S_5, welches sich beim Aufbewahren langsam zersetzt, wurde unmittelbar vor der Benutzung aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert. Die Analyse des P_2S_5 ist weiter oben schon mitgeteilt worden; die des P_4S_3 ergab:

0,0878 g Subst.: 0,2812 g $BaSO_4$; 0,1782 g $Mg_2P_2O_7$.

Für P_4S_3:

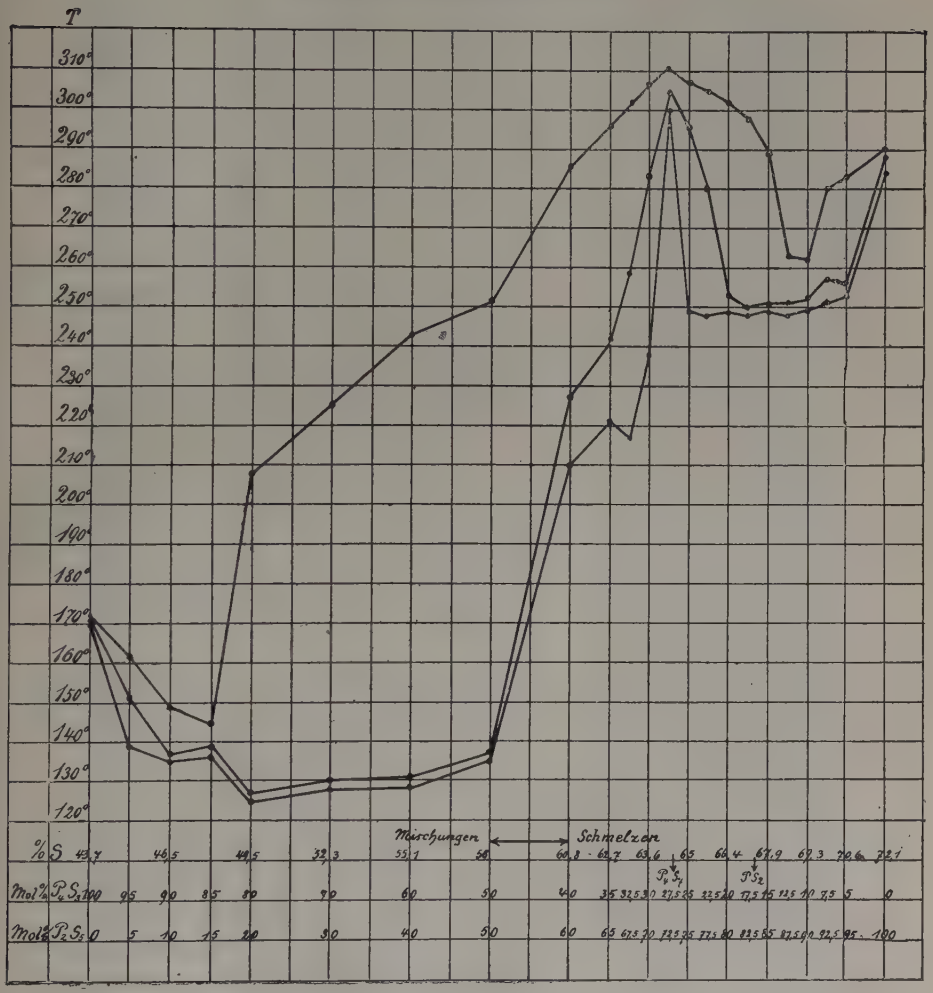
Ber.: P 56,3; S 43,7.

Gef.: P 56,3; S 43,9.

Das Resultat dieser Schmelzpunktsbeobachtungen, wie auch der Verlauf der Schmelzpunktskurve beweisen deutlich die Entstehung der Verbindung P_4S_7, wie besonders gut aus der anbei wiedergegebenen graphischen Darstellung zu ersehen ist.

Schmelzpunkte usw. der Gemenge von P_4S_3 und P_2S_5.

(Korrigierte Temperaturen.)



Nun, da die Bestimmungen so sorgfältig ausgeführt worden waren, ließ auch die Schmelzpunktskurve das bei der Schmelzenzusammensetzung P_4S_7 liegende Maximum gut erkennen, was bei den früheren, mit dem sonst üblichen Schmelzpunktsapparat vorgenommenen Versuchen nicht möglich gewesen war; denn da bei meinen Versuchen das mit der Substanz gefüllte Röhrchen ganz in die gleichmäßig erwärmte Schwefelsäure eintauchte, ließ sich eine teilweise Sublimation der bei ihrem Schmelzpunkte schon ziemlich flüchtigen Sulfide vermeiden. Das Maximum liegt bei 130°, während das Eutektikum P_4S_3-P_4S_7 mit etwa 47,5 % Schwefel bei ca. 127°, dasjenige von P_4S_7-P_2S_5 mit etwa 69% Schwefel bei 248° liegt. Der Gang der Schmelzpunktskurve bestätigt die schon durch die unscharfen Schmelzpunkte gekennzeichnete Tatsache, daß sich alle drei Sulfide, P_4S_7 und P_2S_5 stärker als P_4S_3, bei ihren Schmelzpunkten partiell zersetzten.

Uebrigens deutet auch die Färbung der verschiedenen geschmolzenen Gemenge an, was sie enthalten. Da die Schmelzen des P_4S_3 bräunlichgelb, die des P_2S_5 rotbraun, diejenigen des P_4S_7 blaßgelb sind, wird die Farbe um so heller, je mehr sich die Mischungen von beiden Seiten dem Sulfide P_4S_7 nähern.

Natürlich muß man dieselben Kurven wie mit den Gemengen von P_4S_3 und P_2S_5 auch bekommen, wenn man einerseits P_4S_3 mit P_4S_7 und anderseits P_4S_7 mit P_2S_5 zusammenschmilzt und die Produkte nach dem Erkalten untersucht. Von Mischungen derselben prozentischen Zusammensetzung ausgehend (je 2 g für jede Mischung) und nach demselben Verfahren wurden wieder eine Reihe von Schmelzpunktsbeobachtungen ausgeführt; da auch hier die Schmelzen mit weniger als 63 % Schwefel nicht erstarrten, wurden an ihrer Stelle wieder mechanische Mischungen benutzt. Das Resultat ist aus der nachfolgenden Tabelle ersichtlich. Auch hier wurden von jeder Mischung bezw. Schmelze zwei Schmelzpunktsbeobachtungen gemacht, die bis auf die unvermeidlichen Beobachtungsfehler übereinstimmten.

S Gehalt	P_4S_3	P_4S_7	Schmelzpunkte der Mischungen.	Zum Vergleich mit dem Resultate von $P_4S_3 + P_2S_5$.
46,5	1,723	0,276	153-156-168°	135-137-149°
49,5	1,440	0,560	153-157-174°	125-127-208°
52,3	1,170	0,828	152-155-213°	122-128-232°
55,1	0,910	1,090	144-153-229°	128-131-243°
57,9	0,622	1,378	150-157-245°	135-137-251°
60,8	0,348	1,652	164-202-289°	210-227-286°
63,6	0,074	1,926	249-290-305°	237-284-307°
	P_2S_5	P_4S_7		
65,0	0,064	1,936	259-300-308°	249-296-307°
66,4	0,532	1,468	248-254-304°	249-255-305°
67,9	0,902	1,098	249-251-286°	249-251-289°
69,3	1,270	0,730	249-254-263°	249-252-262°

Größere Abweichungen sind also nur dort zu beobachten, wo die Mischungen mechanisch hergestellt wurden; dies war auch zu erwarten, da ja auch die mechanischen Mischungen von $P_4S_3 + P_2S_5$ Werte ergeben hatten, welche ziemlich stark von dem normalen Verlauf der Kurve abwichen. Aber, wie schon erwähnt, kommt es gerade auf diesen Teil der Kurve am wenigsten an; dort aber, wo die geschmolzenen Mischungen viel P_4S_7 bilden, ist die Uebereinstimmung der Schmelzpunkte recht zufriedenstellend.

Für die Existenz eines Phosphordisulfides haben meine Untersuchungen nicht den geringsten Anhalt geliefert. Alle Schmelzpunktsbestimmungen sprechen dagegen, daß sich eine deratige Verbindung unter den von mir und den früheren Autoren eingehaltenen Bedingungen bildet. Trotzdem habe ich noch weitere Versuche zur Entscheidung dieser Frage angestellt und Substanzen der Bruttozusammensetzung PS_2, die auf verschiedene Weise gewonnen waren, mit anderen Mitteln als bisher geprüft. Als ich ein solches Produkt aus

Schwefelkohlenstoff mehrfach umkristallisierte, näherte sich seine Zusammensetzung immer mehr der Formel P_4S_7. Nach vier Kristallisationen bestand es aus fast reinem P_4S_7; denn die Analyse ergab:

Für P_4S_7:
Ber.: P 35,6; S 64,4.
Gef.: P 35,8; S 64,3.

Ferner machte ich Löslichkeitsbestimmungen von Schmelzen und mechanischen Mischungen der Zusammensetzung PS_2, die ich aus P_4S_7 und P_2S_5 herstellte. Die erstarrten Produkte wurden mit Schwefelkohlenstoff bei Zimmertemperatur geschüttelt. Bei Schmelzen betrug die Löslichkeit etwa 1:100.

I. In 12,0956 g Lösung: 0,1028 g Mischung; Löslichkeit: 1:116.
II. In 12,6343 g Lösung: 0,1070 g Mischung; Löslichkeit: 1:117.

Bei mechanischen Mischungen betrug sie unter denselben Bedingungen 1:440.

I. In 12,9540 g Lösung: 0,0298 g Mischung; Löslichkeit: 1:433.
II. In 10,5873 g Lösung: 0,0247 g Mischung; Löslichkeit: 1:427.

Die Löslichkeitsbestimmungen zeigten also, daß sich beim Zusammenschmelzen von Gemengen aus P_2S_5 und P_4S_7 zu einer Substanz von der Bruttoformel PS_2 Phosphorsulfide von größerer Löslichkeit als die Komponenten bilden. Bei mechanischen Mischungen ist die Löslichkeit des Gemenges gleich der Summe der Löslichkeiten der Komponenten.

Nach allen diesen Ergebnissen muß das P_3S_6 aus der Reihe der bekannten einheitlichen Phosphorschwefelverbindungen gestrichen werden. Es wäre aber immerhin noch möglich, daß eine aus anderen Sulfiden bestehende Doppelverbindung von der empirischen Zusammensetzung

PS_2, z. B. P_4S_7, P_2S_5 (= P_6S_{12}) existierte. Auch das habe ich untersucht.

Ich erhitzte 0,353 g P_4S_7 und 0,262 g P_2S_5[28] mit 20 g Schwefelkohlenstoff, dem besten Lösungsmittel für die Sulfide, in einem mit Filtriervorrichtung versehenen Schießrohr mehrere Stunden auf 160°, wobei sich, wie ich später fand, alles löste, filtrierte die Flüssigkeit und ließ sie sehr langsam erkalten. Außer einer größeren Menge am Boden des Rohres liegender, nicht durchsichtiger, schlecht ausgebildeter Kristalle schieden sich an den Wandungen auch eine Anzahl klarer schöner Prismen ab.

Letztere erwies sich als reines P_4S_7 (Schmelzpunkt 304—408—310°, früher hatten wir für P_4S_7 305—308—310° gefunden); erstere schmolzen bei 254—259—302°, d. h. so, wie es von einer P_4S_7-P_2S_5-Mischung von der ungefähren Bruttozusammensetzung PS_2 zu erwarten war.

Eine Wiederholung dieses Versuches ergab dasselbe Resultat.

Die undankbare Aufgabe, die Nichtexistenz einer in der Literatur beschriebenen Verbindung zu beweisen, darf erst dann als ganz gelöst gelten, wenn gezeigt werden kann, wie die älteren irrtümlichen Angaben zu erklären sind. In diesem Falle ist das nicht schwer.

Die früheren Autoren, welche das PS_2 bezw. P_3S_6 beschrieben, haben immer dieser Formel entsprechende Gemische von P_4S_7 und P_2S_5 unter den Händen gehabt. Wenn sie die Rohprodukte zu reinigen versuchten, so taten sie es durch Destillation oder Kristallisation aus Schwefelkohlenstoff. Beim einmaligen Destillieren ändert sich aber die Zusammensetzung des Materials kaum, da die Siedepunkte

---

28. Diese Mengen stehen fast genau im Verhältnis der beiden Molekulargewichte (348 und 222); durch die kleinen Zuschläge, um welche sie sich von diesen unterscheiden, ist der Löslichkeit der Sulfide in der angewandten Menge Schwefelkohlenstoff Rechnung getragen.

von P_4S_7 und P_2S_5 sehr nahe beieinander liegen. Auch beim Umkristallisieren aus wenig Schwefelkohlenstoff bekommt man wegen der sehr geringen Löslichkeit der Sulfide (1 : 450 beim P_2S_5; 1 : 3500 beim P_4S_7) ein Gemisch von der ungefähren mittleren Zusammensetzung PS_2 zurück. Darum sagt Seidel von den neu gefundenen Kristallen des „PS_2" sie seien bald hell (P_4S_7!), bald stärker gelb (P_2S_5!) gefärbt. Die Mischung muß, wie er angab, zum größten Teil bei ca. 250° schmelzen.

Nimmt man das Umkristallisieren oft genug vor, so erhält man schließlich P_4S_7; deshalb beobachtete Ramme, der es sechsmal wiederholte, ein allmähliches Ansteigen des Schmelzpunktes von ca. 250° bis auf ca. 300° (den Schmelzpunkt des P_4S_7). Zur Dampfdichtebestimmung hat Ramme wohl, wie nach ihm Helff, das nicht umkristallisierte Produkt benutzt und darum ein Molekulargewicht zwischen denjenigen des P_4S_7 und des P_2S_5 gefunden[29], so daß er daraus die Formel P_3S_6 ableiten konnte. Mai, der sein Material durch fraktionierte Destillation reinigte, erhielt auf P_4S_7 stimmende Werte. Nun ist es auch verständlich, daß Seidel, Rebs, Mai und v. Recklinghausen bei ihren Analysen des Phosphordisulfids häufig zu wenig befriedigenden Zahlen kamen.

Alles stimmt also dahin zusammen, daß die früher für PS_2(P_3S_6) gehaltenen Substanzen stets Gemenge von Tetraphosphorheptasulfid und Phosphorpentasulfid waren.

---

29. Doch gibt auch reines P_4S_7 bei höheren Temperaturen ähnliche Werte, da sein Dampf dann zerfällt; vgl. Ber. 41, 369 (1908).

Tetraphosphorheptasulfid.

Als Mai im Jahre 1891 das P_3S_6 durch Erhitzen von Schwefel und rotem Phosphor in den entsprechenden Verhältnissen und fraktionierte Destillation des Rohproduktes herstellen wollte, bekam er Kristalle, die er dem Aussehen nach für das von Seidel entdeckte P_3S_6 hielt. Die Zahlen seiner Analyse stimmten aber weder auf die Formel P_2S_3 noch auf P_3S_6. Um reines Material zu gewinnen versuchte er den in Schwefelkohlenstoff löslichen Teil seiner Schmelze vom unlöslichen zu trennen; dies gelang ihm, indem er das geschmolzene und verriebene Gemisch, das der Formel P_2S_3 entsprach, in ein Röhrchen brachte, dessen beide Enden mit Asbestwolle lose verstopft waren und das ganze in einem mit Schwefelkohlenstoff gefüllten Schießrohr auf 160° erwärmte. Durch Diffusion entstand nach längerem Erwärmen eine gesättigte Lösung, welche nach dem Erkalten reine Kristalle von P_4S_7 lieferte. Die Zahlen seiner Analyse stimmten diesmal genau auf die Formel P_4S_7. Er bestimmte auch den Siedepunkt dieser Verbindung zu 332—340° bei 10—11 mm Druck.

Im Jahre 1893 erhielt Helff durch Erhitzen von 2 Atomen rotem Phosphor und 3 Atomen Schwefel neben wenig P_4S_3 hauptsächlich P_4S_7.

H. v. Bezold bekam P_4S_7, indem er Schwefel und Phosphor im Verhältnis 2:3 auf dieselbe Weise wie bei der Darstellung von P_2S_5 zusammenschmolz und das Rohprodukt mit Schwefelkohlenstoff extrahierte. Auch durch fraktionierte Destillation im Vakuum erhielt er aus allen Schmelzen, die

die Bruttozusammensetzung PS_2 hatten, das P_4S_7, allerdings in unreinem Zustande. Er fand den Schmelzpunkt des gereinigten Sulfides bei 303°. Die Dampfdichte von P_4S_7, die schon durch V. Meyer und Helff bei 336 bestimmt war, ermittelte Stock und v. Bezold bei 700° zu 337 (berechnet für P_4S_7 348). Diese stellten auch fest, daß das P_4S_7 bei noch höherer Temperatur eine weit gehende Spaltung erleidet.

Auch ich erhielt das P_4S_7 wo ich zunächst das Entstehen von PS_2 erwartete. Als ich bei der Ermittelung der oben wiedergegebenen Schmelzpunktskurve 72,5 Molprozent P_2S_5 und 27,5 Molprozent P_4S_3 zusammenschmolz, erhielt ich schon fast einheitliches P_4S_7, wie aus der Schmelzpunktskurve hervorgeht. Wählte ich die Mengen so, daß sie genau der Formel P_4S_7 entsprachen (73% P_2S_5 + 27% P_4S_3), so bekam ich noch reineres P_4S_7. Wie man sieht ist die Reaktion zwischen P_4S_3 und P_2S_5 ein bequemes Mittel, P_4S_7 darzustellen.

Die dadurch erhaltene, schon fast einheitliche Substanz konnte durch Kristallisation noch gereinigt werden. Nach einmaligem Umkristallisieren, das im allgemeinen 24—30 Stunden bei 20 g P_4S_7 dauerte, hatte das Sulfid den Schmelzpunkt 305—308—310°, der sich bei Wiederholung der Behandlung nicht mehr änderte. Die einfachste Gleichung für die Einwirkung von P_4S_3 auf P_2S_5 lautet:

$$3P_4S_3 + 8P_2S_5 = 7P_4S_7.$$

Sehr wahrscheinlich ist es wohl nicht, daß die Reaktion in Wirklichkeit unmittelbar so erfolgt.

P_4S_7 bildet sich auch beim Erwärmen einer Schwefelkohlenstofflösung von P_4S_3 und P_2S_5 auf Temperaturen über 100°; bei gewöhnlicher Temperatur entsteht es dagegen auf diese Weise nicht in nachweisbarer Menge. Da die Löslichkeiten der drei Sulfide in Schwefelkohlenstoff bei Zimmertemperatur

für P_4S_3 etwa 1:1
für P_4S_3 etwa 1:3500
für P_4S_3 etwa 1:450

sind, ist P_4S_7 viel leichter von P_4S_3 als von P_2S_5 zu trennen; man verwendet daher für seine praktische Gewinnung zweckmäßig etwas mehr P_4S_3 als berechnet ist, nimmt zum Beispiel nur 2,57 Gewichtsteile P_2S_5 auf ein Teil P_4S_3, statt der berechneten 2,96 Teile.

Einfach und ohne viele Schwierigkeiten kann man das P_4S_7 direkt aus Phosphor und Schwefel gewinnen. 7,3 g Schwefel und 12,7 g Phosphor (bei der Berechnung wurden die Bestandteile so gewählt, daß man ein Gemisch von P_4S_7 mit etwa 5 % P_4S_3 bekommen sollte) werden gut gemischt und weiter behandelt wie bei der Darstellung des P_2S_5. Das so erhaltene Produkt brauchte nur zweimal umkristallisiert werden, da auch ein weiteres Umkristallisieren immer nur zu dem Produkt vom Schmelzpunkt 305—308—310° führte. Es war übrigens, im Gegensatz zum P_2S_5, ohne Einfluß ob man das P_4S_7 nach der Kristallisation bei 100° oder bei gewöhnlicher Temperatur trocknete. Das Präparat ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,0972 g P_4S_7: 0,1251 g $Mg_2P_2S_7$; 0,4552 g $BaSO_4$.

Für P_4S_7:

Ber.: P 35,6; S 64,4.
Gef.: P 35,8; S 64,3.

Im Gegensatz zum P_2S_5 veränderte das P_4S_7 seinen Schmelzpunkt auch nach zwei Monate langem Aufbewahren in evakuierten Röhrchen nicht.

Ich habe auch hier verschiedene Versuche angestellt, ein P_4S_7 von besserem Schmelzpunkt zu bekommen.

Ich versetzte 90 g einer in der Kälte mit P_2S_5 vollständig gesättigten Schwefelkohlenstofflösung mit einer Lösung von P_4S_3 in Schwefelkohlenstoff, um zu sehen, ob sich nicht bei Abkühlung oder bei längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur reines P_4S_7 aus dieser Lösung abscheiden

würde. Es bildeten sich sehr schöne Kristalle, deren Schmelzpunkt sie jedoch als P_2S_5 charakterisierte.

Ein Gemisch aus P_4S_3 und P_2S_5, das genau der Formel P_4S_7 entsprach, wurde in ein evakuiertes Röhrchen eingeschmolzen und schnell in ein auf 320° erhitztes Metallbad getaucht, dadurch vermied ich, daß ein Teil der Substanz sublimierte. Ein besser schmelzendes P_4S_7 war aber auch dadurch nicht zu erzielen. Die Unschärfe des Schmelzpunktes läßt sich hier beim P_4S_7 wohl genau so auf eine partielle Zersetzung des Produktes zurückführen wie beim P_2S_5.

Eigenschaften des P_4S_7.

In reinem Zustande stellt das P_4S_7 ein fast weißes, ganz schwach gelbstichiges Produkt dar, welches sich beim Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff in schönen kleinen Prismen abscheidet. Frisch bereitet ist es vollkommen geruchlos; erst bei langem Stehen tritt Zersetzung unter Schwefelwasserstoffentwicklung ein. Das P_4S_7 wird durch Wasser in der Kälte langsam, in der Wärme ziemlich schnell zersetzt; ist also gegen Feuchtigkeit empfindlicher als P_2S_5. Auch in Natronlauge ist es viel leichter löslich als P_2S_5; schon in der Kälte löst es sich glatt auf.

Zur Bestimmung der Löslichkeit des P_4S_7 im Schwefelkohlenstoff wurde feingepulvertes P_4S_7 bei Zimmertemperatur mit Schwefelkohlenstoff 24 Stunden lang geschüttelt.

Die Löslichkeit betrug 1 : 3500.

I. In 11,2880 g Lösung: 0,0032 g P_4S_7; Löslichkeit: 1 : 3526.

II. In 10,9501 g Lösung: 0,0029 g P_4S_7; Löslichkeit: 1 : 3774.

Nach weiterem 24 stündigen Schütteln bekam ich denselben Wert:

In 10,8972 g Lösung: 0,0030 g P_4S_7; Löslichkeit 1 : 3631.

Zur Bestimmung der Löslichkeit auf 0° wurde die Lösung mehrere Stunden lang mit Eis gekühlt.

Die Löslichkeit betrug ca. 1 : 20 000.

I. In 12,0660 g Lösung: 0,0008 g P_4S_7; Löslichkeit: 1 : 15 081.

II. In 11,6431 g Lösung: 0,0007 g P_4S_7; Löslichkeit: 1 : 18 060.

Auf eine Bestimmung bei — 20° verzichtete ich in Anbetracht der schon bei 0° so außerordentlich kleinen Löslichkeit.

Wie beim P_2S_5 führte auch hier die Untersuchung von Lösungen, welche erst lange Zeit mit einem Ueberschuß von festem P_4S_7 gekocht und dann abgekühlt waren, zu höheren Werten für die Löslichkeit; der Unterschied war hier aber geringer als dort. Höchstwahrscheinlich erleidet auch das P_4S_7 bei der Siedetemperatur des Schwefelkohlenstoffes eine geringe Zersetzung; das beim Verdampfen der Mutterlauge zurückbleibende Sulfid schmolz bei 249—259 —298°.

Nach zwölfstündiger Behandlung von P_4S_7 mit siedendem Schwefelkohlenstoff und Abkühlung der Lösung betrug die Löslichkeit 1 :2900.

I. In 11,8789 g Lösung: 0,0041 g P_4S_7: Löslichkeit: 1 : 2896.

II. In 10,5686 g Lösung: 0,0039 g P_4S_7; Löslichkeit: 1 : 2708.

Bei 0° betrug sie 1 : 4500.

I. In 10,7810 g Lösung: 0,0024 g P_4S_7; Löslichkeit: 1 :4491.

II. In 10,9112 g Lösung: 0,0025 g P_4S_7; Löslichkeit: 1 : 4363.

Bei — 20° betrug sie 1 :7200.

I. In 11,5356 g Lösung: 0,0016 g P_4S_7; Löslichkeit: 1 : 7208.

II. In 10,7341 g Lösung: 0,0015 g P_4S_7; Löslichkeit: 1 : 7155.

Die Dichte des feingepulverten P_4S_7 wurde nach der Schwebemethode in einer Mischung von Chloroform und Bromoform bei 17° zu 2,19 ermittelt. Bei einer Dichte der Chloroform-Bromoform-Mischung von 2,20 schwamm die Substanz an der Oberfläche, bei 2,18 sank sie vollkommen unter.

Eine zweite Bestimmung hatte dasselbe Resultat.

Zur Bestimmung des Siedepunktes wurde derselbe Apparat benutzt wie beim P_2S_5. Um das Sulfid zum Sieden

zu bringen, mußte ich aber hier ein Gebläse anwenden; offenbar ist die Verdampfungswärme des P_4S_7 besonders groß. Der Siedepunkt ergab sich bei 759 mm Druck 523°, also sehr nahe dem des P_2S_5 (513—515°). Der Schmelzpunkt des abgekühlten Produktes war wieder weniger scharf als zuvor: er betrug 290—298—306°.

Die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit sind in Kürze:

1. Nach einem Ueberblick über die ältere P_2S_5-Literatur wurde festgestellt, daß sich ein einheitliches Pentasulfid nach den bisher gegebenen Vorschriften nicht darstellen läßt.

2. Die genaue Beobachtung der Sinter- und Schmelzerscheinungen in einem besonders konstruierten Apparat bot ein Mittel, die Reinheit der Phosphor-Schwefel-Verbindungen einwandfrei zu erkennen. Die Analyse versagte hier meistens.

3. Es wurden systematische Versuche zur Gewinnung reinen Phosphorpentasulfides angestellt. Dabei ergab sich: daß die Anwendung eines Ueberschusses an Schwefel schädlich, daß möglichst hohes Erhitzen der Reaktionsschmelze von Vorteil ist.

Es wird eine Vorschrift zur Darstellung eines reinen Präparates gegeben.

4. Die Eigenschaften des reinen P_2S_5 werden untersucht.

5. Versuche über die Existenz des in der Literatur mehrfach beschriebenen Phosphordisulfids (P_3S_6) zeigten, daß unter den Bedingungen, nach welchem man den älteren Angaben zufolge P_3S_6 erhalten soll, nur Mischungen von P_2S_5 und P_4S_7 entstehen. Diese haben die dem Disulfid zugeschriebenen Eigenschaften.

6. Das Phosphordisulfid ist also aus der Reihe der Phosphorschwefelverbindungen zu streichen.

7. Für das Tetraphosphorheptasulfid, P_4S_7, wurde eine neue Darstellungsweise in der Reaktion zwischen P_4S_3 und P_2S_5 gefunden. Die Eigenschaften des reinen P_4S_7 wurden bestimmt.

Vorliegende Arbeit wurde im I. Chemischen Institut der Universität Berlin angefertigt.

Es sei mir gestattet, Herrn Prof. Dr. A. Stock für die Ueberlassung des Themas, sowie seine gütige Unterstützung während der Ausarbeitung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Auch ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Geheimrat Prof. Dr. E. Fischer für das mir bewiesene wohlwollende Interesse zu danken.

Lebenslauf.

Am 17. März 1885 wurde ich, Berla Herscovici, als Sohn des Getreidehändlers Haim Herscovici und seiner Frau Raschel, geb. Pistner, in Tg. Ocna (Rumänien) geboren. Ich bin jüdischer Konfession. Zuerst besuchte ich das Gymnasium in Bacau (Rumänien), welches ich im Juni 1905 mit dem Reifezeugnis verließ. Hierauf studierte ich während des Wintersemesters 1905/06 bis zum Sommersemester 1907 an der Königlichen Technischen Hochschule zu Berlin Chemie, wo ich auch am 11. März 1907 die Verbandsprüfung bestand. Vom Sommersemester 1907 bis Ende des Sommersemesters 1909 studierte ich weiter Chemie und erledigte alle notwendigen praktischen Arbeiten. Die Promotionsprüfung bestand ich am 9. Dezember 1909.

Ich besuchte folgende Vorlesungen resp. Praktika an der Technischen Hochschule bei den Professoren: Erdmann, Hirschwald, v. Knorre, Kurlbaum, Liebermann, Miethe und an der Universität bei den Professoren Döring, Fischer, Pschorr, van 't Hoff, Wichelhaus.

Ihnen allen fühle ich mich zu Dank verpflichtet.